

**Kutatási eredmények****OTKA szám: T 034262, futamidő 2001-2005.*****Adatkezelésre alkalmas kristályos és üveges rendszerek vizsgálata és optimalizálása*****Témavezető: Corradi Gábor**

A kutatások a szerződésben kijelölt irányokban, széleskörű nemzetközi és részben hazai együttműködésben folytak. Fő partnereink az eredeti tervek szerint a Metzi (1. és 2. téma), a Paderborni (3. és 6. téma) és az Osnabrücker Egyetem (4. és 5. téma) kutatói voltak. Ezen kívül egyes résztémákban a Pennsylvániai (Lehigh University, 3. téma), a Bécsi (Universität Wien, 4. téma), és a Rigai Egyetem (5. téma), továbbá az UTA Fizikai Intézet (Kijev, 4. téma) kutatóival is együttműködtünk. Az Osnabrücker Egyetemmel a 2002-4 években bilaterális TÉT együttműködés is összekötött, a Metzi Egyetemmel jelenleg is fennálló bilaterális szerződésünk van. A kutatásokban hazai partnerként az ELTE Analitikai és Ásványkémiai Tanszéke (1. téma) és a Pécsi Egyetem illetve az MTA Nemlineáris- és Kvantumoptikai Kutatócsoportja (5. téma) is segítségünkre volt.

2004-ben a szerződést az OTKA Bizottság kérelmünkre még egy ötödik évre meghosszabbította, lehetővé téve ezzel a szakmai és anyagi lehetőségek racionálisabb kihasználását.

**1) Közel sztöchiometrikus  $\text{LiNbO}_3$  egykristályok növesztése  $\text{K}_2\text{O}$  tartalmú olvadékelegekből:  
a ternér fázisdiagramok fiziko-kémiai vizsgálata [20, 21, 25]**

Míg kongruens körüli összetétel esetén a  $\text{LiNbO}_3$  növesztését a viszonylag egyszerű Czochralski módszerrel lehet megvalósítani, az ettől lényegesen eltérő sztöchiometrikus  $\text{LiNbO}_3$  előállítására laboratóriumunkban korábban a K-fluxos „high temperature top-seeded solution growth” (HTTSSG) módszert dolgoztuk ki. A növesztés optimális feltételeinek biztosítására és a kívánt sztöchiometrikus vagy ahhoz közeli összetétel beállításához szükség volt a  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  és  $\text{K}_2\text{O}$  komponensek alkotta ternér olvadékeleg fázisviszonyainak és termális reakcióinak beható elemzésére. Szisztematikus DSC analízis, röntgendiffrakciós vizsgálatok és növesztési kísérletek, valamint a kristályok abszorpciós élének mérése segítségével behatároltuk azt a szűk tartományt, melybe adott kristályösszetétel eléréséhez a kiindulási elegy összetételének esnie kell [20, 21, 25].

**2) Nemlineáris optikai állandók meghatározása közel sztöchiometrikus  $\text{LiNbO}_3$ , bárium metaborát és cézium-lítium borát egykristályokban [10-13]**

A nemlineáris optikai állandók nem voltak ismeretesek  $\text{LiNbO}_3$ -ban sztöchiometrikushoz igen közeli Li/Nb arányok esetére. A második harmonikus és az alapharmonikus intenzitását lineáris elrendezésben, a fázisillesztési kritériumoknak megfelelően kivágott mintákon vizsgáltuk. Mind a  $d_{31}$ , mind a  $d_{22}$  nemlineáris optikai állandó erős összetételfüggést mutat [10, 11].

Hasonló vizsgálatokat az ultraibolyában is áteresztő, magasabb harmonikusok keltésére is alkalmas bárium metaborát ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) [12] és cézium-lítium borát ( $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ) [13] kristályok esetében is végeztünk. CLBO esetében a  $d_{36}$  és a  $d_{14}$  állandóra a várakozásnak megfelelően azonos értéket kaptunk, gyenge összetétel-függés mellett.

### 3) Er-mal adalékolt $\text{LiNbO}_3$ egykristályok és hullámvezetők előállítása és optikai spektroszkópiai vizsgálata [1, 7-9]

Az Er adalékot parametrikus fényerősítő illetve lézer tulajdonságai miatt vizsgáltuk, fontosságát az is mutatja, hogy infravörös átmenetei a távközlésben leginkább használatos mikronos tartományba esnek. Első lépésben az abszorpciós és emissziós spektrumok Zeeman effektusainak vizsgálatával megmutattuk, hogy az  $\text{Er}^{3+}$  ionok többféle módon épülhetnek be a lítium niobát kristályrácsába, illetve a megfelelő hullámvezető rendszerekbe [1]. Bár a helyettesítés a vizsgált kongruens és sztöchiometrikus anyagokban alapvetően a Li helyre történik, a töltéskompenzáció kation alrácsbeli hiányhelyek illetve átrendeződések révén sokféleképpen lehetséges.

A második lépésben a gerjesztés és az emisszió dimenziójában egyaránt szelektív vizsgálatokat térbeli felbontással egybekötve, lumineszcencia-mikroszkópia technikával hajtottuk végre. A vizsgálatok megmutatták, hogy egyes  $\text{Er}^{3+}$  centrumfajták kijelölik a doménfalakat, illetve a doménfalba kerülve egyes fajták átalakulnak egy másikba, és ezt az ion elektronszerkezetének elektromos és feszültségtérre érzékeny tulajdonságával magyaráztuk. Az  $\text{Er}^{3+}$  „szondák” emissziójának megfigyelésére alapozott technika 700 nm-es térbeli és 50 ms-os időbeli felbontással a doménfalak feltérképezését és valós idejű vizsgálatát is lehetővé teszi. [7, 9].

A homogén adalékolású egykristályos rendszereken túlmenően a beépülést Ti, Zn vagy protonok bediffundáltatásával létrehozott különféle hullámvezető rendszereken is vizsgáltuk. Az  $\text{Er}^{3+}$  centrumfajták elhelyezkedésének szelektív megfigyelésével kimutatható volt a Ti és a Zn által létrehozott koncentráció- illetve törésmutató-profil, ugyanakkor a protonok az  $\text{Er}^{3+}$  centrumok átmeneteit láthatóan nem befolyásolták [8].

### 4) Holografikus tároló $\text{LiNbO}_3$ , $\text{LiTaO}_3$ és SBN kristályok vizsgálata infravörös spektroszkópiai és fotorefraktív módszerekkel [2, 5, 6, 14, 18]

Levegőn növesztett  $\text{LiNbO}_3$  rendszerekben az ionvezetést a hidrogén illetve a protonok diffúziója okozza, ezért feltételezték, hogy a hologramok termikus fixálásában is a protonok játszanak szerepet. Ezt azonban csak nagy  $\text{OH}^-$  koncentrációjú kongruens kristályokban tudták közvetlenül igazolni. A kérdés új megközelítésére módot adtak a  $\text{LiNbO}_3\text{:OH}$  rendszer infravörös spektroszkópiájában elért korábbi eredményeink, melyek többféle környezetben lévő  $\text{OH}^-$  ionok jelenlétét igazolják, a Li/Nb aránytól is függően.

Ennek ismeretében a hologramok sötét lebomlásának időfüggését és az  $\text{OH}^-$  abszorpciós komponensek kinetikáját a hőmérséklet függvényében párhuzamosan vizsgáltuk, különböző Li/Nb arányú  $\text{LiNbO}_3$  rendszerekben. Megmutattuk, hogy az előbbi folyamat és az utóbbi folyamatok átlagban ugyanakkora aktivációs energiát, 1,1 eV-ot igényelnek, mégpedig gyakorlatilag függetlenül a kristály sztöchiometriájától [2]. Ezzel  $\text{LiNbO}_3$ -ra általánosságban is igazoltuk a protondiffúzió döntő szerepét a hologramok termikus fixálásában.

A fotorefraktív alkalmazásokban szereplő dinamikus rácsok amplitúdója a beérkező fénynyalábok kölcsönhatásának nemlokális jellege miatt spontán térbeli inhomogenitást mutathat. Megmutattuk, hogy modulálatlan bemenő nyalábok esetén a paraméterek megfelelő választása esetén a rács a fotorefraktív közeg egy tartományában lokalizálódik, szoliton típusú eloszlást mutatva, és

elhelyezkedése például a bemenő nyalábok intenzitásarányával egyszerűen szabályozható. A szoliton megoldás fellépte elméletileg számolható, összhangban  $\text{LiNbO}_3$ -ban végzett kísérleteinkkel [6].

Az oxidkristályok OH-spektroszkópiájában a laboratóriumunkban és máshol elért eredmények kritikai értékelését egy összefoglaló cikkben publikáltuk [5].

A  $\text{LiNbO}_3$ -hoz hasonlóan a  $\text{LiTaO}_3$  esetében is ismeretes volt, hogy a fotorefraktív tulajdonságokat a kristályok reális összetétele érzékenyen befolyásolja, azonban az  $\text{OH}^-$  ionok spektrumának analízisét nem végezték el. Méréseink során a minták Li/Ta arányát az olvadáspont közelében végzett hevítésekkel állítottuk be különböző arányú  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  porkeverékek jelenlétében (vacuum transport equilibration, VTE módszer). Megállapítottuk, hogy kongruens összetétel esetén az ellen-rács helyi Ta hibák által perturbált  $\text{OH}^-$  ionok nagyobb hullámszám felé eltolódott szélesebb jele dominál, míg a sztöchiometrikushoz közeledő összetétel esetén az ideálisabb rácsra jellemző keskenyebb  $\text{OH}^-$  jel növekedése figyelhető meg. Megállapítottuk, hogy a két fő komponens arányának négyzetgyöke lineárisan függ a kristály Li tartalmától. A módszer alkalmas a kristály összetételének egyszerű, gyors, roncsolásmentes meghatározására, pontossága a sztöchiometrikus összetétel közelében eléri a más módszerekkel nem megvalósítható 0,02 mol%-ot [14]. Hasonló infravörös vizsgálatokat a nagy elektrooptikai állandókkal rendelkező és szintén holográfiai célokra alkalmazható  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  kristály (SBN) esetében is végeztünk az  $x$  rutinszerű meghatározása céljából [18].

### **5) $\text{LiNbO}_3$ rendszerek hangolása a Li/Nb arány és az oxidációs állapot változtatásával, valamint Mg és Ti adalékolásával [4, 15, 19, 22-24]**

A  $\text{LiNbO}_3$  rendszerekben a Li/Nb arány módosításával és megfelelő adalékolással alapvetően megváltoztatható az elektroncsapdák száma és minősége, és ezzel a fotorefraktív viselkedés. Szubpikuszekundumos lézerimpulzusokkal vagy elektronbesugárással keltett ionizációs folyamatokat tranziens abszorpcióval vizsgálva megmutattuk, hogy az elektronok kezdetben  $\text{Nb}^{4+}$  kis-polaronként lokalizálódnak, melyek a Nb alrácsban mozgékonyak, majd nem-sztöchiometrikus esetben ellen-rács helyi (Li rácshelyet elfoglaló) Nb-on lokalizálódnak [4].

A Li/Nb arány és a Mg-koncentráció hatását az optikai spektrumokra korábban külön-külön vizsgáltuk. A változások nyomon követésére most mindkét paraméter függvényében széles tartományban szisztematikusan mértük az UV abszorpciós élet, a szennyezőként beépült  $\text{OH}^-$  ionok infravörös rezgési spektrumát, a Raman spektrumot és a fényindukált törésmutató-változást, utóbbit a Z-scan módszerrel. Megmutattuk, hogy rögzített kiindulási Li/Nb arány mellett az UV abszorpciós él pozícióját jellemző energiaparaméter a Mg-tartalom növekedésével lineárisan nő, egészen egy koncentrációs küszöb (fotorefraktív küszöb, ahol elfogynak az ellen-rács helyi Nb-ok), majd lineárisan csökken. Kísérleteink igazolják, hogy a Mg-küszöbkoncentráció függ az összetételtől: a kongruens és sztöchiometrikus összetétel között ~5 mol%-ról 0%-ra csökken [23]. Hasonló jelenséget az infravörös spektrumok [24] és a Z-scan [19] esetében is megfigyeltünk. A fotorefraktív küszöbértéknél az  $\text{OH}^-$  ionok abszorpciós frekvenciája (~3485  $\text{cm}^{-1}$  a küszöb alatt) ugrásszerűen magasabb lesz (~3535  $\text{cm}^{-1}$  a küszöb felett), majd a Mg koncentráció további emelésekor a Li/Nb aránytól függetlenül lassan tovább nő [23]. Egyes Raman-módusok félértékszélessége a küszöb fölött ugyancsak a Mg koncentrációjával nő és gyakorlatilag független a  $\text{LiNbO}_3$  sztöchiometriájától. A Z-scan vizsgálatok azt mutatják, hogy küszöb alatti kristályokban a törésmutató fényindukált megváltozása negatív, és a kristályon áthaladó fénynyaláb kiszélesedik, míg a küszöb fölött csak kisebb ellentétes irányú törésmutató-változás figyelhető meg. Az utóbbi termális effektusban lényeges szerepet játszik a nemlineáris abszorpció [19]. Eredményeink segítségével az összetétel és a Mg-

koncentráció megfelelő megválasztásával egy adott alkalmazáshoz optimális tulajdonságú kristályt lehet előállítani.

A hangolás további finomabb módját jelenti a Ti adalékolás - mely a Nb ellenrács helyi beépülése miatt létrejövő  $\text{Nb}_{(\text{Li})}^{5+/4+}$  nivókat különböző  $\text{Ti}^{4+/3+}$  nivókkal helyettesítheti - és a Fermi-nívó beállítása oxidáló/redukáló kezeléssel. Még 1998-ban ESR-rel megmutattuk, hogy  $\text{LiNbO}_3$ -ban a küszöböt meghaladó koncentrációjú Mg adalék jelenlétében a  $\text{Ti}^{4+}$  adalék nemcsak a Li, hanem egyre inkább a Nb rácshelyre épül be. A pályázati kutatások során azonosítottuk a - termokémiai redukcióval előállítható -  $\text{Ti}^{3+}$  töltésállapothoz rendelhető optikai abszorpciós sávokat arra az esetre is, amikor a  $\text{Ti}^{3+}$  ion Nb-ot helyettesít (jele  $\text{Ti}_{(\text{Nb})}^{3+}$ ). Ehhez meg kellett találni azokat a preparációs feltételeket, melyekkel a kristályban a  $\text{Nb}_{(\text{Nb})}^{4+}$ ,  $\text{Nb}_{(\text{Li})}^{4+}$ ,  $\text{Ti}_{(\text{Nb})}^{3+}$  és  $\text{Ti}_{(\text{Li})}^{3+}$  centrumok szelektíven létrehozhatók. Mind a négy centrum  $d^1$  típusú elektronszerkezettel ( $4d^1$  illetve  $3d^1$ ) és egymással átlapoló, széles fém-oxigén töltésátviteli sávval rendelkezik a közeli infravörös tartományban, ESR-rel viszont a négy centrum egyértelműen megkülönböztethető. Az ESR és optikai jelek párhuzamos megfigyelésével leírtuk a különböző hőkezelések és megvilágítások során végbemenő töltésátadási folyamatokat, és jellemeztük a két-kétféle sekély perturbált  $\text{Ti}^{4+/3+}$  és  $\text{Nb}^{5+/4+}$  polaron-nívók elhelyezkedését a vezetési sáv alatt. A vizsgálatokat közel-sztöchiometrikus rendszerekre is kiterjesztettük [15].

Polaronokon kívül redukció során stabil bipolaronok is létrejönnek szomszédos (módosult) Li és Nb rácshelyeken, széles abszorpciós sávot adva a látható tartományban, mely a közeli UV-be is átnyúlik. Érdekes új fejlemény, hogy a kongruens kristályokban ismert  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  bipolaronok helyett küszöb fölötti Mg-másodadalékokat tartalmazó kristályokban új típusú  $\text{Ti}_{\text{Li}}^{3+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  vagy  $\text{Ti}_{\text{Li}}^{3+}\text{-Ti}_{\text{Nb}}^{3+}$  párok lépnek fel. Az új típusú bipolaronok jelenlétére a kétféle rácshelyhez tartozó  $\text{Ti}_{\text{Li}}^{3+}$  és  $\text{Ti}_{\text{Nb}}^{3+}$  ESR jelek töltésátadási folyamatok során megfigyelt ellentétes irányú intenzitásváltozásaiból következtettünk. Megjegyzendő, hogy mind a Mg, mind a Ti adalék alapvető fontosságú szerepet játszik különböző nemlineáris-optikai vagy hullámvezető, illetve együtt az integrált-optikai alkalmazásokban. A vizsgált különbözően sekély, gyengén lokalizált polaron állapotok valós idejű holográfiai alkalmazásokhoz is elvezethetnek [22].

## **6) Röntgenfoszfor-üvegek és zárványaik vizsgálata optikai és paramágneses rezonancia módszerekkel [3, 16, 17, 26, 27]**

A klasszikus röntgenfilmeket a kisebb felbontóképességgel meglehetősen alkalmazási területekről már nagyrészt kiszorították az u. n. röntgenfoszforok, elsősorban a polikristályos  $\text{BaFBr:Eu}$  lemezek, melyben a röntgensugarak által keltett képek tárolhatók, és fotostimulált lumineszcencia formájában előhívhatók. Az utóbbi évtizedben megindult a kutatás 5 vonal/mm-nél nagyobb felbontóképességű röntgenkép-tároló foszforok előállítására, elsősorban a Wellingtoni (Új-Zéland) és a Paderborni (NSzK) Egyetemen. Ennek fő iránya olyan bárium halidok vizsgálata, melyek nanokristályos formában üvegkerámiákba is beépíthetők a fényszórás okozta felbontási veszteségek kiküszöbölésére. Ebbe a kutatásba kapcsolódott be a témavezető 2000-ben.

$\text{Eu}^{2+}$ -szal adalékolt  $\text{BaBr}_2$  egykristályok,  $\text{BaBr}_2$  polikristályos porok és megfelelően hőkezelt Zr-Ba-Na-Al-Y tartalmú bromo-fluorid üvegkerámiák ESR spektrumainak vizsgálatával bebizonyítottuk, hogy az  $\text{Eu}^{2+}$  ionok az üvegkerámiákban is a bennük képződő  $\text{BaBr}_2$  nanokristályos zárványokban találhatók, így az Eu aktivátorral kapcsolatos röntgenkép-tárolási funkció is e zárványokhoz köthető [3]. Az aktivált  $\text{BaBr}_2$ -ot tartalmazó üvegkerámiákból a  $\text{BaFBr:Eu}$ -nál nagyobb felbontóképességű, ugyanakkor tetszőleges alakú és méretű röntgenkép-detektorok és doziméterek hozhatók létre, várhatóan sokrétű orvosi és ipari alkalmazásokkal.

A  $\text{BaBr}_2$ -ot  $\text{Ce}^{3+}$  aktivátor-adalékkal is vizsgáltuk, elsősorban lumineszcencia módszerekkel [16, 17]. Megmutattuk, hogy szobahőmérsékleten, mely az alkalmazások legnagyobb részére jellemző, kétféle Ce-komplex határozza meg az anyag működését. Az egyik fajtánál báriumot helyettesítő alkáli kation, a másikon szennyezőként jelenlévő oxigén anion játssza a  $\text{Ce}^{3+}$  töltéskompensátorának szerepét, amit tudatosan káliummal vagy oxigénnel másod-adalékolva  $\text{BaBr}_2:\text{Ce}^{3+}$  kristályok vizsgálatával is bizonyítottunk. Röntgenbesugárzásakor (beírás) elektron-lyuk párok keletkeznek, melyek mindkét eleme többnyire ugyanazon Ce-komplex környezetében fogódik be. Megállapítható, hogy az elektronok számára a csapdákat az anion-hiányhelyek jelentik, melyek különbözőképpen perturbált F-centrumokként figyelhetők meg, míg a lyukak szintén Ce-komplex által stabilizált  $\text{Br}_3^{2-}$  molekulaionok formájában fogódnak be az anion alrácsban. A röntgenkép kiolvasása az F-centrumok gerjesztésével történik a vörös tartományban: a szabaddá váló elektron-polaronok rekombinálnak a lyukakkal és ezáltal a szomszédos cérium-komplexekeket gerjesztve helyfüggő lumineszcenciát adnak, ami szkenneléssel vagy mátrixdetektorral digitalizálható. E fotostimulált lumineszcencia spektrumokban elkülöníthető a kétféle módon töltéskompenzált  $\text{Ce}^{3+}$  kétféle emissziós dublettje, míg az egyes dublettekhez tartozó stimulációs spektrumok szintén különböznek és kétféle perturbált F-centrum gerjesztésének felelnek meg. A  $\text{BaBr}_2:\text{Ce}$  lumineszcenciájának összintenzitása összemérhető a jelenleg kereskedelmi forgalomban lévő  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$  röntgenfoszforokéval.

Ugyanezeket a  $\text{Ce}^{3+}$  komplexeket röntgenbesugárzás nélkül, fotolumineszcencia mérések segítségével is jellemeztük, sőt ezúton izolált  $\text{Ce}^{3+}$  ionok jelenlétét is kimutattuk, melyek nem vesznek részt a töltések befogásában és csak alacsony hőmérsékleten lumineszkálnak. Az előzetes ESR vizsgálatok is kimutatják a többféle  $\text{Ce}^{3+}$  centrum jelenlétét [16].

Újabban a hasonló röntgenfoszforoknak azt a válfaját vizsgáltuk, melyekben  $\text{Br}^-$  helyett  $\text{Cl}^-$  anionok találhatók. Megmutattuk, hogy a  $\text{BaCl}_2:\text{Ce}^{3+}$  egykristályok a bromid változatot megközelítő intenzitású lumineszcenciára képesek, azonban ebben csak egyetlen fajta  $\text{Ce}^{3+}$ -komplex vesz részt, feltehetőleg az, amelyben egyértékű kation a töltéskompensátor [26]. Ez a fázis szintén létrehozható  $\text{Ce}^{3+}$ -szal aktivált Zr-Ba-Na-Al-Y tartalmú kloro-fluorid üvegkerámiákban zárványok formájában, azonban ennek a rendszernek a lumineszcenciáját nemcsak ez a  $\text{BaCl}_2$  kristályfázis határozza meg. A fellépő fázisokat, a bennük létrehozható röntgensérülési centrumokat és lumineszcenciát legutóbbi publikációnkban tárgyaltuk [27].

### Közlemények és előadások, a kutatások folytatása

A közlemények jegyzékében felsorolt 27 publikáció közül a 24 folyóiratcikk össz-impaktja 31,1. Az itt összefoglalt kutatási eredményeinket nemzetközi konferenciákon 17 alkalommal (7 szóbeli és 10 poszter-előadás) ismertettük, és a partner intézetek szemináriumain is bemutattuk. Felsorolt közleményeinkre az eddigi összes hivatkozások száma 35, ebből a független hivatkozások száma 10.

Részben rokon témákban a kutatások 2006-tól a K60086 számú OTKA szerződés keretében fognak folytatódni.

Budapest, 2006. február 27.